第29卷 第10期
2015年10月
材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 29 No. 10
October 2015

轴对称磁场对电弧离子镀TiN-Cu纳米复合膜性能的影响*

宋贵宏[1] 肖金泉[2] 杜 昊[2] 陈立佳[1]

1. 沈阳工业大学材料科学与工程学院 沈阳 110870
2. 中国科学院金属研究所材料表面工程研究部 沈阳 110016

摘 要 在电弧离子镀靶后端加入轴对称线圈磁场, 制备了TiN-Cu纳米复合膜。观察线圈磁场强度对靶表面电弧斑点游动速率和弧柱形状的影响, 及其对沉积薄膜的表面形貌、沉积速率、纳米压痕硬度和弹性模量的影响。结果表明, 提高线圈磁场强度可提高电弧斑点的游动速率, 进而降低靶表面金属液滴喷射几率, 减小沉积薄膜中大颗粒的尺寸和数量。X射线衍射(XRD)谱显示, 沉积薄膜只含有TiN相, 未出现金属Cu或其化合物的衍射峰; 薄膜呈现明显的(111)晶面择优取向。随着线圈磁场强度的提高薄膜沉积速率、压痕硬度和弹性模量先增加, 达到最大值后又略有减少, 其最大硬度和弹性模量分别达到35.46 GPa和487.61 GPa。

关键词 复合材料, TiN-Cu纳米复合膜, 硬度, 电弧离子镀, 磁场强度, 大颗粒, 沉积速率

分类号 TB383 文章编号 1005-3093(2015)10-0787-07

Influence of Axisymmetric Magnetic Field on Properties of TiN-Cu Nanocomposite Films Prepared by Arc Ion Plating

SONG Guihong[1**] XIAO Jinquan[2] DU Hao[2] CHEN Lijia[1]

1. School of Material Science and Technology, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China

2. Division of surface engineering of materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51171197 and Cooperative Foundation between Industry, Colleges or Scientific Institutes and Relevant Issues from Guangdong Province No.2013A090100003.

Manuscript received October 17, 2014; in revised form November 30, 2014.

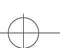
**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13898829530, E-mail: ghsongsut@126.com

ABSTRACT TiN-Cu nanocomposite films were deposited on high speed steel by arc ion plating with an axisymmetric coil magnetic field at the back of the target. The influence of the coil magnetic field intensity on the moving rate of cathode spot and arc column shape on the target surface, as well as on the surface morphology, deposition rate, nanoindentation hardness and elastic modulus of the deposits was investigated. It is shown that the emitting probability of the melt metal drops on the target decreases, and the size and quantity of the macroparticles in the deposited films reduces with the increasing coil magnetic field intensity. The deposited films consists merely of TiN phase without metal Cu phase or Cu compound and possess an obvious preferred orientation along (111) plane. The deposition rate, indentation hardness and elastic modulus of the films increase rapidly to a maximum value and then decrease slightly with the increasing coil magnetic field intensity. The maximum values of hardness and elastic modulus are 35.46 GPa and 487.61 GPa, respectively.

KEY WORDS composites, TiN-Cu nanocomposite film, hardness, arc ion plating, magnetic field intensity, macroparticle, deposition rate

纳米复合膜具有超硬特性和其它优异性能, 备受材料研究者的关注。纳米复合膜可分为两类: 一类由晶体MeN和硬相如非晶Si_3N_4、TiB_2等构成[1, 2], 另一类由晶体MeN和软相如Cu、Ni和Ag等构成, 其中Me为过渡金属元素如Ti、W、Zr、Cr、Mo、Nb等[3-5]。第二类纳米复合膜由硬质的过渡金属氮化物

* 国家自然科学基金51171197及广东省产学研合作重大专项2013A090100003资助项目。
2014年10月17日收到初稿; 2014年11月30日收到修改稿。
本文联系人: 宋贵宏



和软相金属构成, 不仅具有较高的硬度还具有较高的韧性, 这就降低了薄膜的脆断倾向并显著提高薄膜的耐磨性, 使纳米复合膜在商业上有着很大的应用价值。

电弧离子镀具有离化率高、膜基结合力好、沉积速率快等特点, 广泛用于刀具、模具的表面强化, 使这些零部件的性能和使用寿命提高。电弧离子镀沉积薄膜的基本原理是依赖低气压下阴极弧光放电, 在阴极靶表面出现弧斑游动。阴极斑点的尺寸很小, 但是功率密度很高, 因此在阴极斑点经过之处产生强烈的电子、原子和离子的发射(蒸发), 并不断喷射金属液滴或固体颗粒。这些液滴或颗粒落入沉积膜中, 就是在电镜下观察到的薄膜大颗粒。这些大颗粒是电弧离子镀技术沉积薄膜不可避免的, 对薄膜的性能有不利的影响。为了保证在靶表面进行稳定弧光放电, 除了在靶和腔体之间施加大电流低电压的电场外, 还在靶的后部放置永磁铁, 其磁场将放电弧斑约束在游动区间。同时, 由靶表面蒸发出来的原子在电磁场的作用下受到电子碰撞而电离, 离化率可达80%~90%。研究表明[6-8], 靶材表面的轴向(垂直靶材表面)磁场强度可控制电弧斑点的游动面积, 提高磁场强度可使斑点的游动面积增大。在常规设备中, 通过小范围调节永磁铁与靶的距离实现在靶的整个表面进行弧光放电; 而横向(平行于靶表面)磁场强度能控制弧斑游动速率。如果弧斑游动速率提高, 则靶表面金属液滴和固体颗粒喷射的几率降低。因此, 调节靶表面横向磁场强度可控制弧斑的游动速率, 进而控制金属液滴或固体颗粒喷射的几率。横向磁场强度越高, 弧斑游动的速率越大, 喷射的金属液滴或固体颗粒体积和喷射的几率越小, 使沉积薄膜中的大颗粒数量少尺寸小。为了方便, 目前的电弧离子镀设备在靶后部安装永磁铁以控制靶材表面的弧斑游动面积。但是这种工艺的缺点是磁场强度不易调节, 横向磁场分量太小, 永磁铁在电弧斑点产生磁场长时间作用下容易退磁, 同时在普通冷却水中长时间浸泡的磁铁吸附大量腐蚀产物而导致磁通路堵塞。另一方面, 磁场除了控制弧斑运动外, 还影响带电粒子的运动。当一个带电粒子在均匀磁场 B 中以速度 V 运动时, 作用在带电粒子上的洛伦兹力的大小为 $F=qV\times B$, 其中 q 为带电粒子的电荷量。带电粒子在垂直磁场方向做圆周运动, 磁场强度越大则圆周的半径越小, 即带电粒子被磁场约束而使其不发散。如果在磁场中再引入一个恒定电场 E, 带电粒子的运动轨迹是一个圆周运动和一个漂移运动构成的合成运动。这样, 如果在靶与试样之间加入磁场和电场, 离子镀电弧放电所形成气相等离子中的离子将被束缚, 离子发散运动的几率大大减少。这对薄膜的沉积厚度和在纵深表面薄膜的沉积是非常有利的。与Ti靶相比, 用Ti-Cu靶制备薄膜更容易出现大颗粒。本文保持100V脉冲负偏压不变, 在靶后端加入可变磁场强度的线圈磁场, 把磁场引入靶与试样之间, 通过改变线圈磁场强度以控制靶表面弧斑运动并聚束靶与试样之间离子流, 研究磁场强度对沉积薄膜的微结构和性能的影响。

1 实验方法

实验用衬底材料为高速钢, 将其加工成尺寸为20 mm×15 mm×3 mm的长方形试样, 并进行机械研磨、抛光和喷丸处理。试样经无水乙醇液体超声清洗后冷风吹干, 置于沉积腔内。

用MIP-8-800型电弧离子镀膜机制备实验用薄膜, 工作气体为纯度99.99%的氩气或99.99%的氮气, 使用Cu含量为5.0%(原子分数, 下同)粉末烧结Ti-Cu合金靶沉积TiN-Cu薄膜。沉积前, 将沉积腔内抽真空至 6.7×10^{-3} Pa后通入Ar气, Ar的气流量为54 mL/min, 保持腔体的压强为0.6 Pa, 在弧流60 A、弧压20 V、脉冲偏压-800 V、占空比40%、频率为52 kHz条件下对衬底试样进行轰击清洗3~4 min。在沉积过程中只通入 N_2 气, 流量为65 mL/min, 并保持腔体的压强为0.6 Pa, 弧流和弧压不变、脉冲偏压为-100 V、占空比为20%、频率不变, 沉积时间为60 min。靶与衬底的距离为240 mm, 将磁场线圈放置在靶后端, 线圈端面与靶距离为150 mm, 如图1所示。外加磁场线圈的电流依次为0、1.0、1.5和2.0 A, 用SHT-V磁场强度测量仪测定线圈顶部铁芯处的磁场强度分别为0、472、681和885 Gs, 在靶表面中心部位的磁场分别为14、48、54、59和65 Gs。线圈电流为0时靶表面中心部位的磁场来源于靶后端的永磁铁。通入线圈

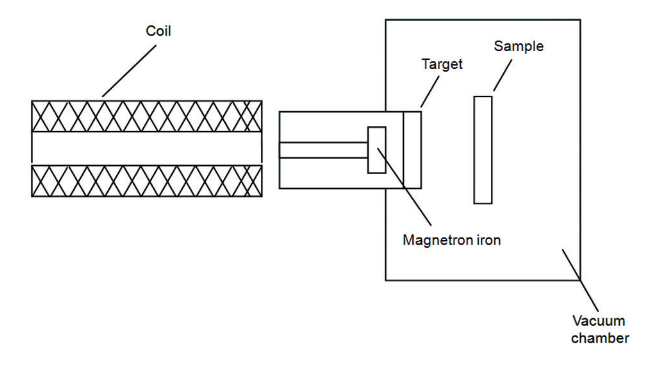


图1 磁场线圈和电弧离子镀装置的示意图

Fig.1 Schematic diagram of the coil and experimental equipment of arc ion plating

电流时金属靶表面磁场中心部位略高, 在半径为30 mm的圆形靶周边较低, 相差大约5 Gs。

用S-3400扫描电镜观察沉积薄膜的表面形貌和横截面, 用XRD7000型设备测试沉积薄膜的X射线衍射谱, 用普通Canon相机拍摄电弧斑点和弧柱的状态。用MTS XP型号纳米压痕仪测量薄膜的硬度和弹性模量。

2 结果和讨论

2.1 磁场作用下的电弧斑点和弧柱

图2对比了有线圈磁场和无线圈磁场时金属靶表面电弧斑点游动状态。由图2可见, 无线圈磁场时靶表面呈现一段不规则随机移动绳状的亮点弧斑, 外加线圈磁场时靶表面呈现布满整个靶表面的亮点。无线圈磁场时电弧斑点游动速率相对较低, 在相机拍摄的时间内电弧斑点游动的轨迹为一段绳状不规则曲线; 当外加线圈磁场时电弧斑点游动速率明显提高, 在相机拍摄的时间内电弧斑点游动轨迹布满整个靶面, 类似电子在原子核外的运动形成的电子云。电弧斑点的快速游动可缩短弧斑点在靶面某处停留的时间, 减少靶表面喷射金属液滴或固体颗粒的几率。图3给出了有线圈磁场和无线圈磁场时在靶的侧面观察到弧柱形状。由图3可见, 不加线圈磁场时弧柱相对发散, 外加线圈磁场时弧柱相对收敛, 中心弧柱也被拉长。电弧斑点游动加快和弧柱收敛拉长, 对沉积薄膜的表面形态、微结构和性能产生一定的影响。

2.2 沉积薄膜的表面形貌和横截面形貌

图4给出了在100 V负偏压时不同磁场强度下制备的TiN-Cu薄膜的表面形貌。由图4可见, 薄膜表面含有一些大小不等的白色颗粒, 这是电弧离子镀金属靶表面喷射的金属液滴在试样表面冷凝而产生的。在靶后面加一线圈磁场改善靶表面磁场分布, 以减小金属液滴的尺寸和数量。在0-885 Gs磁场强度变化范围内, 磁场强度增加则白色颗粒的尺寸和数量减少, 但是在最大885 Gs磁场强度下仍然存在一些大颗粒。这个结果与文献[6]一致。薄膜的能谱分析显示, 磁场强度为0、472、681和885 Gs时薄膜的Cu含量分别为2.74、2.55、1.88和1.86%, 表明Cu含量随着线圈磁场强度的增加而呈减小的趋势。线圈磁场强度提高则沉积环境中离子被约束的程度提高, 在单位时间内到达试样表面的离子数量增多。由于Cu比Ti更易被溅射, 与增加衬底偏压类似[9], 薄膜表面被溅射掉的Cu原子数量增加, 因而

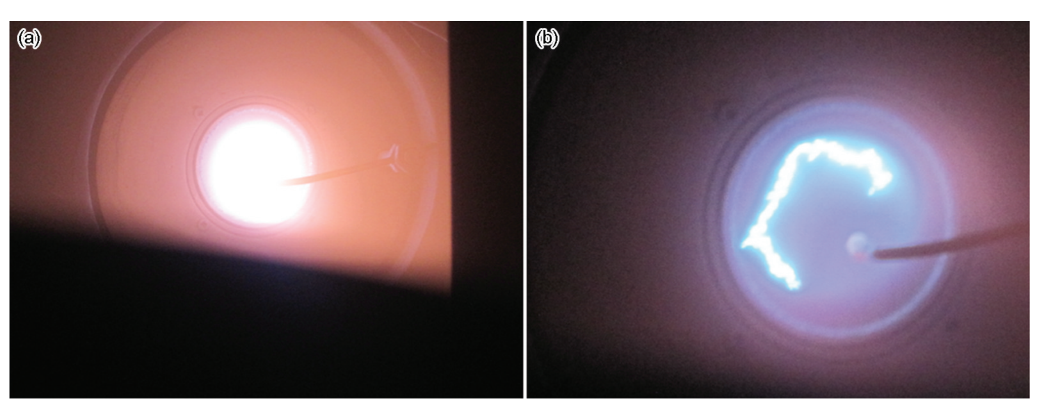


图2 电弧离子镀阴极靶表面的弧斑游动
Fig.2 Arc spot moving on the cathode target (a) with magnetic field, (b) without magnetic field

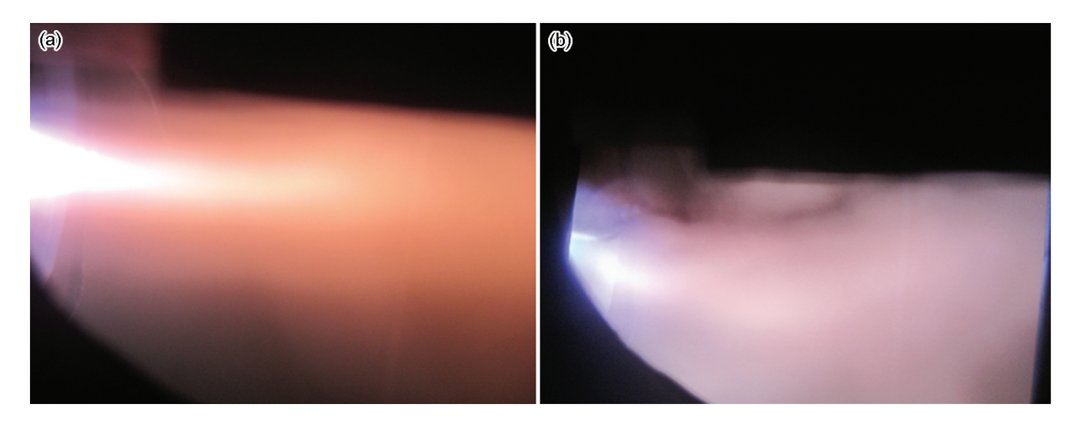
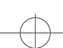


图3 电弧离子镀阴极靶附近弧柱形状
Fig.3 Arc column shape from cathode target (a) with magnetic field, (b) without magnetic field



增加线圈磁场强度则薄膜中Cu含量降低。但是在总体上，在研究的磁场强度变化范围内，沉积薄膜的Cu含量变化不大。薄膜中Cu含量变化可能对薄膜性能有一定的影响。

图5给出了不同线圈磁场强度下沉积薄膜的厚度。不加磁场时沉积60 min后薄膜的厚度为3.3 μm,

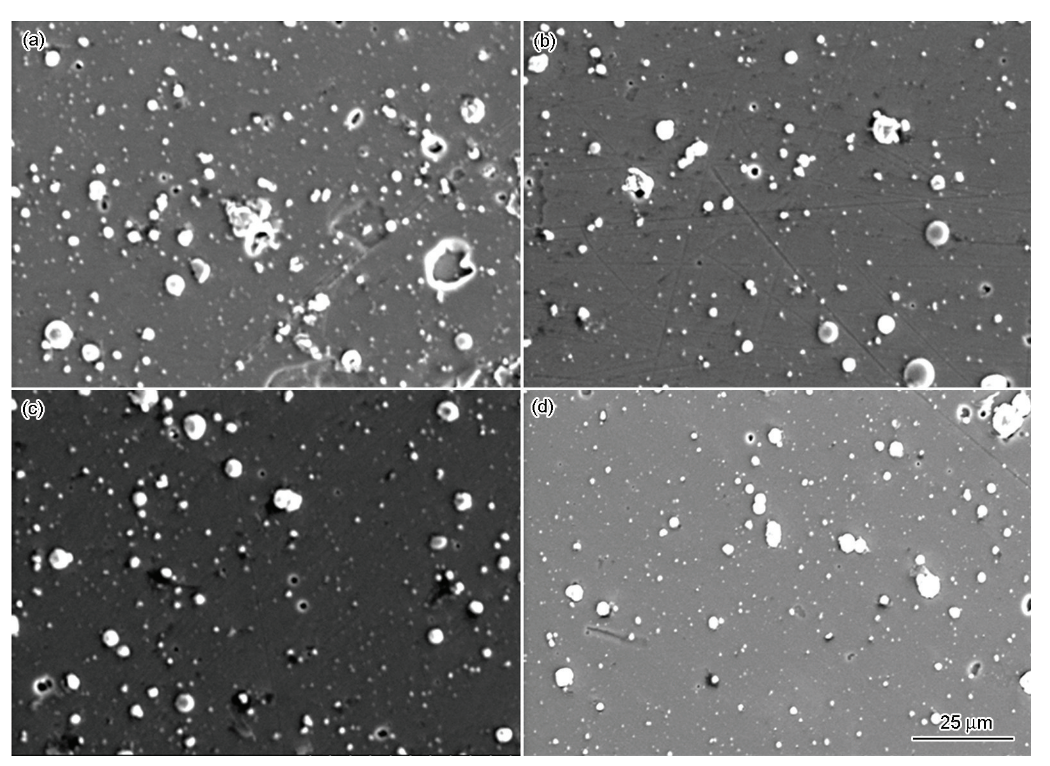


图4 不同磁场强度下沉积薄膜的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of films deposited under different magnetic field intensity (a) 0 Gs, (b) 472 Gs, (c) 681 Gs, (d) 885 Gs

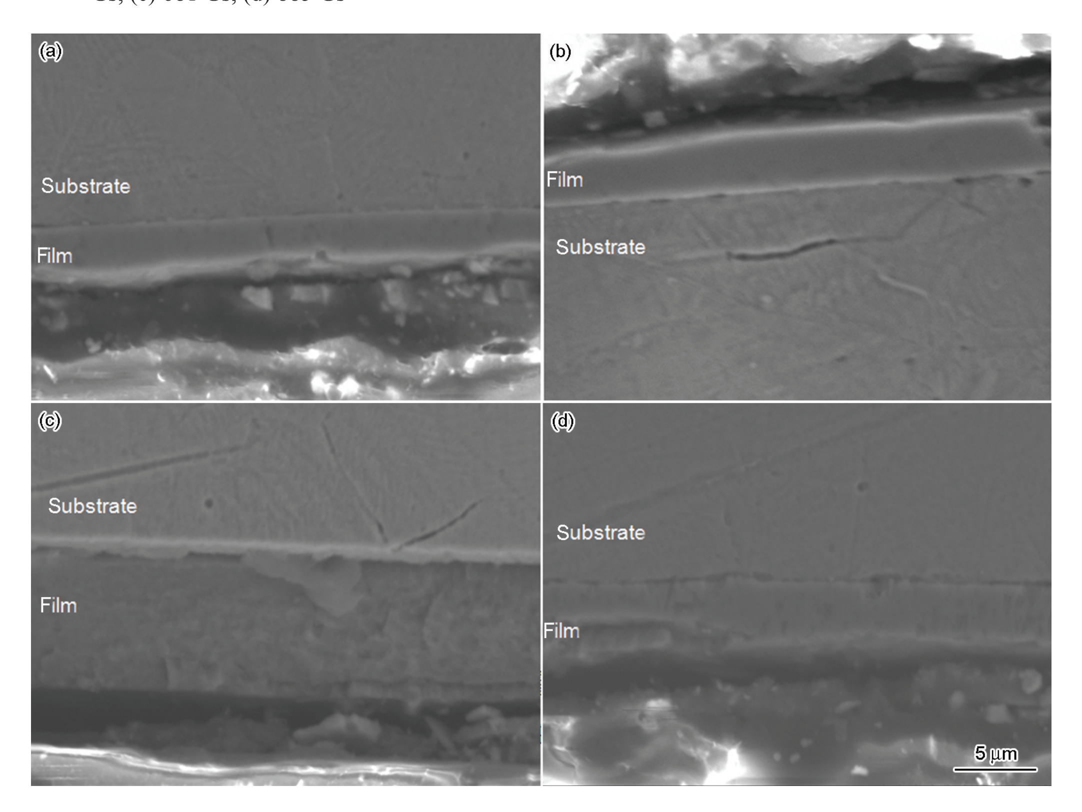


图5 不同磁场强度下薄膜的横截面形貌

Fig.5 Cross-section morphology of films deposited under different magnetic field intensity (a) 0 Gs, (b) 472 Gs, (c) 681 Gs, (d) 885 Gs

而磁场强度为472、681和885 Gs时沉积薄膜的厚度分别为3.7、8.5和5.2 μm。这个结果表明, 外加线圈磁场使沉积薄膜的厚度增加, 但增加的程度与外加磁场强度有密切的关系。磁场强度由0增至472 Gs沉积薄膜的厚度增加很小, 但是磁场强度增加至681 Gs时薄膜的厚度急剧增加到8.5 μm, 继续增加磁场强度沉积薄膜厚度又小幅度减小。在靶后部加入线圈磁场使靶与试样之间出现轴向磁场, 当部分磁场与离子运动方向不平行时该部分磁场会约束这些离子的运动, 使其会聚, 减少发散的离子数目。同时又有脉冲衬底负偏压存在, 电场和磁场的共同作用使离子的发散几率减少, 增加了单位时间内到达试样表面的离子数目。比较而言, 加入磁场会使薄膜厚度增加, 同时能够保证纵深表面试样的沉积薄膜具有一定的厚度。但是, 如果磁场强度过高则聚束作用过强, 薄膜生长时离子轰击的反溅射作用明显, 造成薄膜厚度略有减小。另外, 观察图5c还能发现, 薄膜与衬底之间还有一个明显的过渡层。

2.3 沉积薄膜的XRD谱

图6给出了在不同磁场强度下沉积薄膜的XRD谱。由图6可见, 薄膜只有TiN相, 没有金属Cu和Cu的化合物相。在TiN-Cu薄膜中Cu可能以非晶态存在或以非常细小的晶态颗粒聚集在TiN相晶界处或弥散在TiN晶体结构中, 以至于X射线谱不能探测到[10, 11]。在标准的TiN卡片中, (111)衍射峰强度是(200)衍射峰强度的72%, 本文所有沉积薄膜的(111)晶面衍射峰强度都高于(200)晶面衍射峰强度。这表明, 沉积薄膜均具有明显的织构(择优取向)现象, 薄膜呈现(111)晶面的择优取向, 且择优取向程度与外加磁场强度有依赖关系。按照文献[12], 择优取向程度(织构系数)为

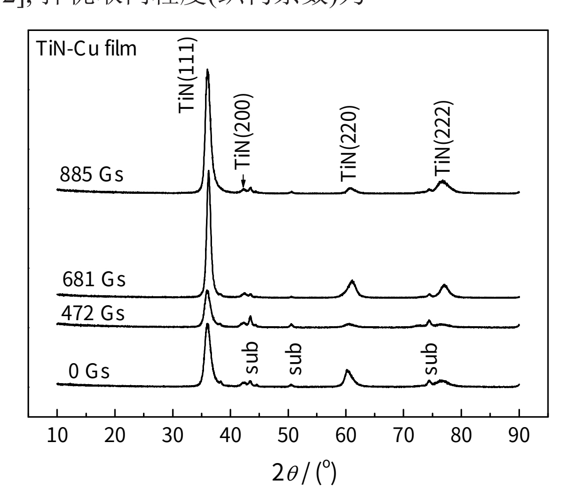


图6 不同线圈磁场强度下沉积膜的XRD谱

Fig.6 XRD spectra of films deposited under different coil magnetic field intensity

$$T_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{1/n\sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}$$

其中 $I_{(hkl)}$为沉积膜在(*hkl*)晶面的积分强度, $I_{0(hkl)}$为标准粉末在(*hkl*)晶面积分强度, *n*为衍射峰数量。$T_{(hkl)}$的值为1表明薄膜没有择优取向, $T_{(hkl)}>1$表明薄膜(*hkl*)晶面具有择优取向, 而且$T_{(hkl)}$的值越大(*hkl*)晶面择优取向越明显; $T_{(hkl)}<1$表明薄膜(*hkl*)晶面垂直表面的柱状晶数量比较少, 其它方向晶面会出现择优取向。表1给出了沉积薄膜的各衍射面的织构系数。由表1可见, 沉积薄膜的(111)和(222)晶面的织构系数明显超过1, 这表明沉积薄膜具有明显的(111)晶面的择优取向。并且随着线圈磁场强度的提高$T_{(111)}$值逐渐增加, 到681 Gs时达最大值2.9, 继续增加磁场强度$T_{(111)}$值略有下降。在薄膜的生长过程中在衬底表面薄膜首先形成晶核, 然后纵横向生长。薄膜产生择优取向的机制可能是, 粒子流在强磁场作用下择优生长的结果, 即粒子或离子的轰击只允许某一特殊取向的晶粒生长, 而其他取向的晶粒因受到粒子或离子的选择性刻蚀或反溅射, 其生长被抑制。无线圈磁场时, 由于粒子流发散和离子碰撞, 高能离子数量相对少, 这样薄膜主要以(111)和部分(200)晶面生长; 加入外加线圈磁场后, 尽管也存在离子碰撞, 但离子运动被电磁场强烈约束, 单位时间内到达试样表面高能离子数量增多, 薄膜主要以(111)晶面生长, $T_{(111)}$值明显增大, (200)晶面生长被高能离子刻蚀或溅射掉。线圈磁场强度过高时约束作用过强, 离子间的碰撞几率加大, 离子能量损失较多, 则$T_{(111)}$值略有降低。但是, 薄膜的$T_{(111)}$值的变化可能引起薄膜硬度和弹性模量的变化。

2.4 沉积薄膜的压痕硬度和弹性模量

图7给出了外加磁场强度与薄膜压痕硬度的关系。由图7可见, 在不加磁场时薄膜的硬度为15.83 GPa, 随着磁场强度由0逐渐提高薄膜的硬度也逐渐提高, 在磁场强度为681 Gs时薄膜的硬度达到35.46 GPa, 继续增加磁场强度则薄膜的硬度略有下降。薄膜的弹性模量也有类似的规律, 如图8所示。线圈磁场强度对薄膜硬度的影响可归因于磁场引起薄膜中Cu含量变化和择优取向, 进而影响薄膜的硬度值。文献[10, 11]表明, TiN-Cu纳米薄膜中存在一个最佳的Cu含量使薄膜的硬度和模量达最大。不同的文献报道的最佳的Cu含量并不相同, 文献[11]给出大约1.5%, 而文献[10]给出大约3%。而本文在制备的TiN-Cu薄膜中, 1.88% Cu含量可使薄膜的硬度和弹性模量最大。同时, 薄膜中TiN结构中(111)晶面是

表1 沉积膜的织构系数与线圈磁场强度的关系

Table 1 Relation of texture coefficient of deposited film with magnetic field intensity

Magnetic field intensity /Gs	Texture coefficient				
	$T_{(111)}$	$T_{(200)}$	$T_{(220)}$	$T_{(311)}$	$T_{(222)}$
0	1.7561	0.1112	0.6016	0.2074	2.0236
472	1.7907	0.2161	0.4335	0.5609	1.9986
681	2.9005	0.0990	0.2670	0.3172	3.3167
885	2.1457	0.0575	0.2196	0.1126	2.4633

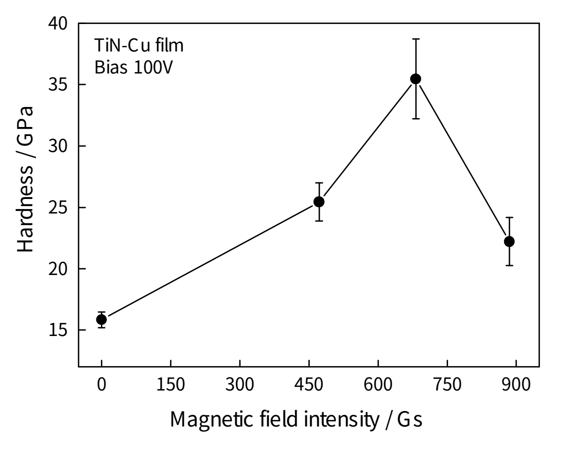


图7 沉积膜的压痕硬度与线圈磁场强度的关系

Fig.7 Relation of indention hardness with coil magnetic field intensity for the deposited films

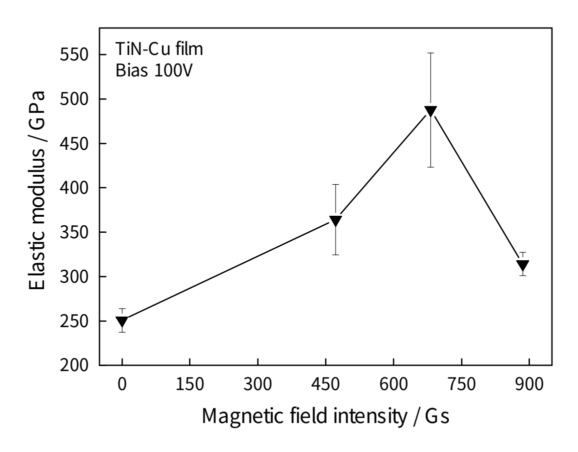


图8 沉积膜的弹性模量与线圈磁场强度的关系

Fig.8 Relation of elastic modulus with coil magnetic field intensity for the deposited films

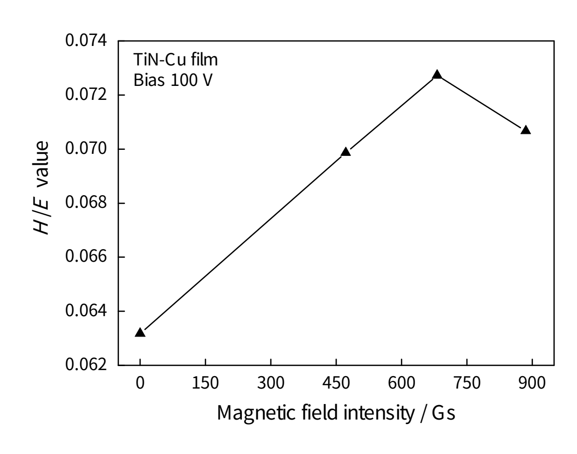


图9 沉积膜的压痕硬度与弹性模量比值(*H/E*)与线圈磁场强度的关系

Fig.9 Relation of the ratio of indention hardness to elastic modulus (*H/E*) with coil magnetic field intensity for the deposited films

密排面, 这个取向的硬度及弹性模量也略高于其它取向。另一方面, 大颗粒的尺寸和数量明显减小, 也使薄膜硬度和弹性模量增加, 但是硬度和弹性模量不完全取决于薄膜表面的大颗粒尺寸和数量。

硬度H和弹性模量E的比值可用来描述材料的塑性变形阻力(韧性), 图9给出了沉积薄膜的H/E值与外加线圈磁场强度的关系。由图9可见, 加入线圈磁场后薄膜的H/E值明显增大, 这对薄膜的抗变形能力有利, 即提高了薄膜的磨损阻力。

2.5 讨论

以上实验结果表明: 在金属靶后部加入的线圈磁场与靶材后端原有的永磁铁磁场叠加, 形成一个可以调节场强大小的磁场, 并与负偏压电场协同耦合, 在靶表面与试样之间建立了可控制的电磁场。为了避免影响沉积腔的真空度, 线圈设置在腔体外的靶后端, 线圈端部铁芯与靶存在一定距离, 于是在靶表面处横向磁场的分量明显增加, 有助于加速电弧斑点游动速率。在靶与试样之间, 在电磁场作用下沉积离子流螺旋式进动, 限制了离子向外发散运动, 增加了离子流到达试样表面的数量, 使沉积薄膜效率提高和试样纵向表面积的薄膜厚度增大, 对薄膜的硬度和弹性模量也有一定的影响。

3 结　论

1. 在电弧离子镀靶后部外加可变强度的线圈磁场可提高电弧斑点游动速率, 减少沉积薄膜中大颗粒的数量和尺寸, 有利于提高薄膜的力学性能。

2. 随着线圈磁场强度由零变大, 薄膜的厚度开始时缓慢增加, 达到一定值后沉积薄膜的厚度快速增加, 但是达到最大薄膜厚度后继续增加线圈磁场

强度, 沉积薄膜厚度略有减小。

3. 随着线圈磁场强度的提高, 沉积薄膜的硬度和弹性模量逐渐增大, 但是达一定值后薄膜的硬度略有下降。

参 考 文 献

1 G. Ramírez , D. Oezer, M. Rivera, S.E. Rodil, R. Sanjinés, TaSiN nanocomposite thin films: Correlation between structure, chemical composition, and physical properties, Thin Solid Films, **558**, 104 (2014).

2 J. Shi, C. M. Muders, A. Kumar, X. Jiang, Z.L. Pei, J. Gong, C. Sun, Study on nanocomposite Ti-Al-Si-Cu-N films with various Si contents deposited by cathodic vacuum arc ion plating, Applied Surface Science, **258**, 9642(2012)

3 J. H. Hsieh, M. K. Cheng, C. Li, S. H. Chen, Y. G. Chang, Study of Cu emergence on the surface of TaN-Cu nanocomposite thin films and its effects on tribological property, Thin Solid Films, **516**, 5430 (2008)

4 Mukesh Kumar, R. Mitra, Effect of substrate bias on microstructure and properties of Ni-TiN nanocomposite thin films deposited by reactive magnetron co-sputtering, Surface and Coatings Technology, 251, 239(2014)

5 C. C. Tseng, J. H. Hsieh, W. Wu, S. Y. Chang, C. L. Chang, Surface and mechanical characterization of TaN－Ag nanocomposite thin films, Thin Solid Films, **516**, 5424(2008)

6 XIAO Jinquan, LANG Wenchang, ZHAO Yanhui, GONG Jun, SUN Chao, WEN Lishi, Influence of axisymmetric magnetic field on the microstructure and friction performance of TIN film deposited by arc ion plating, Acta metallurgica sinica, **47**(5), 566(2011)
(肖金泉, 朗文昌, 赵彦辉, 宫 骏, 孙 超, 闻立时, 轴对称磁场对电弧离子镀TiN薄膜结构及摩擦性能的影响. 金属学报, **47**(5), 566(2011))

7 LANG Wenchang, XIAO Jinquan, GONG Jun, SUN Chao, HUANG Rongfang, WEN Lishi, Influence of axisymmetric magnetic field on cathode spots movement in arc ion plating, Acta metallurgica sinica, **46**(3), 372(2010)
(朗文昌, 肖金泉, 宫 骏, 孙 超, 黄荣芳, 闻立时, 轴对称磁场对电弧离子镀弧斑运动的影响, 金属学报, **46**(3), 372(2010))

8 J. Q. Xiao, W. C. Lang, J. Gong, C. Sun, R. F. Huang, L. S. Wen. Effects of axisymmetric magnetic field on the distribution of Macroparticles on TiN and (Ti, Al) N films by arc ion plating, Physics Procedia, **18**, 193(2011).

9 SONG Guihong, ZHANG Jingjing, YANG Xiaoping, LI Feng, CHEN Lijia, HE Chunlin, Influence of negative pulse bias on structure and properties of TiN- Cu composite films, Journal of Shenyang university of technology, **36**(3), 275(2014)
(宋贵宏, 张晶晶, 杨肖平, 李 锋, 陈立佳, 贺春林, 脉冲负偏压对TiN-Cu复合膜结构与性能的影响, 沈阳工业大学学报, **36**(3), 275 (2014))

10 Z. G. Li, SD. Miyake, M. Kumagai, H. Saito, Y. Muramatsu, Hard nanocomposite Ti-Cu-N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering, Surface and Coatings Technology, **183**, 62(2004)

11 Hyun S. Myung, Jeon G. Han, Jin H. Boo, Astudy on the synthesis and formation behavior of nanostructured TiN films by copper doping, Surface and Coatings Technology, **177/178**, 404(2004)

12 SONG Guihong, ZHENG Jingdi, LIU Yue, SUN Chao, Influence of TiAl interlayer on TiAlN coating deposited by arc ion plating, Journal of Synthetic Crystals, **33**(3), 422(2004)
(宋贵宏, 郑静地, 刘 越, 孙 超, TiAl过渡层对电弧离子镀沉积TiAlN膜层的影响, 人工晶体学报, **33**(3), 422(2004))

